

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 3438013 C2

⑤1 inL CL 4:
F16L 58/02
C 23 F 17/00

⑦1 Aktenzeichen: P 34 38 013.2-24
⑦2 Anmeldetag: 17. 10. 84
④3 Offenlegungstag: 30. 4. 86
⑤5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 1. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Mannesmann AG, 4000 Düsseldorf, DE

⑦4 Erfinder:

Wessel, Hans Peter; Hahn, Rüdiger, Dipl.-Ing., 6909
Walldorf, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 28 46 568
DE-OS 32 30 955
DE-OS 28 39 085
DE-OS 26 51 838

Z: Energie und Technik, Dez. 1961, S. 437-441;

④ Metallisches Rohr, insbesondere aus Stahl, für Brems-, Kraftstoff- und Hydraulikleitungen für Kraftfahrzeuge

DE 3438013 C2

DE 3438013 C2

Fig. 1

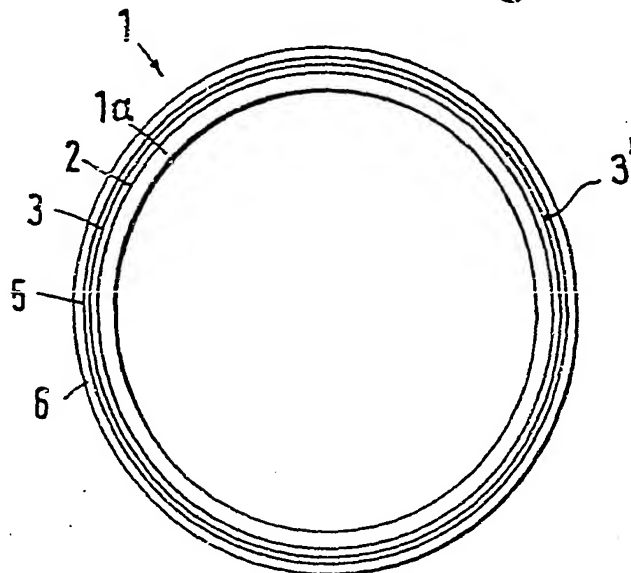
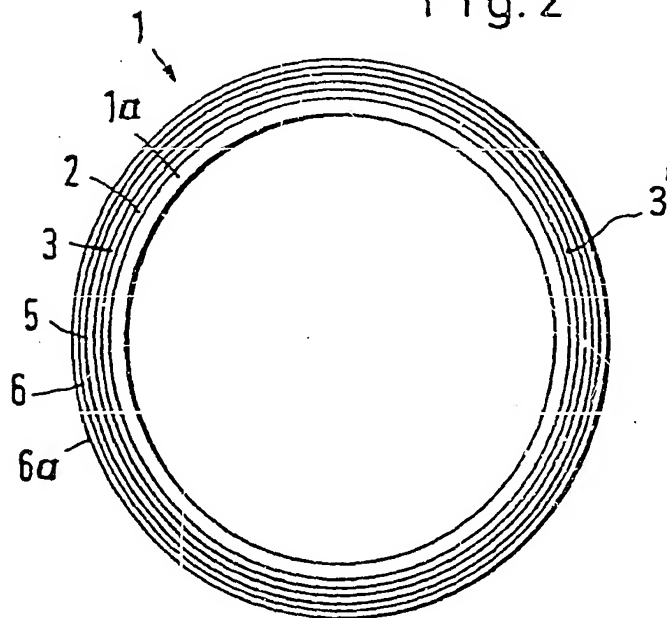


Fig. 2



Patentansprüche

1. Metallisches Rohr, insbesondere aus Stahl, für Brems-, Kraftstoff- und Hydraulikleitungen für Kraftfahrzeuge, das gegen chemische und/oder mechanische Angriffe mit einem Korrosionsschutz versehen ist und der Korrosionsschutz aus mehreren solchen Schichten besteht, von denen zumindest eine Schicht aus einem Metall oder aus einer Metallegierung gebildet ist, dadurch gekennzeichnet,

- a) daß auf der Rohroberfläche (2) eine Metallegierungsschicht (3) aus niedrigschmelzenden Metallen oder eine Metallschicht (3') aufgetragen ist,
- b) daß auf der Metallegierungsschicht (3) oder der Metallschicht (3') eine haftfähige Zwischenschicht (5) aus einem Kunstharz, das korrosionshemmende Füllstoffe enthält, aufgebracht ist und
- c) daß auf der Zwischenschicht (5) zumindest eine erste Schicht (6) aus hochresistentem thermoplastischem Kunststoff oder aus Duroplast gebildet ist.

2. Metallisches Rohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Metallegierungsschicht (3) oder der Metallschicht (3') eine Chromatschicht (4) aufgetragen ist.

3. Metallisches Rohr nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierungsschicht (3) aus einer Blei-Zinn-Legierung, vorzugsweise mit 60 Teilen Blei und 40 Teilen Zinn besteht und die Metallschicht (3') aus Zink besteht.

4. Metallisches Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (5) eine kurzzeitige Wärmeisolierung und Sperrschicht bildet.

5. Verfahren zum Beschichten des metallischen Rohres gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall- bzw. Metallegierungsschicht (3', 3) aus der Schmelzphase mechanisch oder galvanisch im Durchlaufverfahren, die Zwischenschicht (5) im Flutverfahren oder durch Aufspritzen aus einer Lösungsmittelphase oder Dispersionsphase oder elektrostatisch aus der festen Phase und die Kunststoffschicht (6 bzw. 6a) im Flutverfahren durch Aufspritzen aus einer Lösungsmittelphase oder Dispersionsphase oder elektrostatisch aus der festen Phase aufgetragen werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierungsschicht (3) bei einer Temperatur von 190 bis 235 Grad C aufgetragen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hochresistente Kunststoffschicht (6 bzw. 6a) bei einer Temperatur von 240 bis 270 Grad C eingebrannt, getrocknet bzw. aufgeschmolzen wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein metallisches Rohr, insbesondere aus Stahl, für Brems-, Kraftstoff- und Hydraulikleitungen für Kraftfahrzeuge, das gegen chemische und/oder mechanische Angriffe mit einem Korrosionsschutz versehen ist und der Korrosionsschutz aus mehreren

Schichten besteht, von denen zumindest eine Schicht aus einem Metall oder einer Metallegierung gebildet ist, sowie ein Verfahren zum Beschichten.

Derartige metallische, korrosionsgeschützte Rohre dienen dem Zweck, auch nach Verformung und während des Gebrauchs unter Schlag-, Stoß- und Biegebeanspruchung noch korrosionsbeständig zu bleiben. Solche Eigenschaften werden z. B. von Kraftfahrzeugteilen gefordert. Es ist bekannt (DE-PS 20 46 449/US-PS 3 808 057), einen auf galvanischem Weg verzinkten Körper mit einem Chromüberzug und anschließend mit einer nicht wachsartigen Kunststoffbeschichtung zu versehen, die anschließend noch wärmebehandelt wird. Das bekannte Verfahren führt zu einer mehrlagigen Schutzschicht.

Es ist außerdem bekannt (DE-AS 12 46 357), Schutzüberzüge auf Metallgegenstände unter Benutzung von ein Reduktionsmittel und Verbindungen des sechswertigen Chroms enthaltenden wäßrigen Dispersionen aufzubringen, wobei eine Dispersion angewendet wird, bei der ein hydrophobes Harz nicht wachsartigen Charakters, das ggf. härtend oder thermoplastisch sein kann, zugesetzt wird.

Es ist weiterhin bekannt (DE-AS 28 46 368; DE-OS 26 51 838), Beschichtungen für Stahlrohre aus Legierungen niedrigschmelzender Metalle oder aus reinen Metallen, wie z. B. Zinn und Zink bzw. nur Zink, ggf. mit einer darauf angebrachten Chromatschicht, herzustellen. Derartige Legierungsschichten werden als elektroplatierte Schichten ausgeführt. Die Fertigungszeit einer derartigen Schutzschicht kann dadurch herabgesetzt werden und zugleich wird auch die Korrosionsbeständigkeit der Schichten verbessert. Es ist jedoch nicht bekannt, wie sich derartig beschichtete Stahlrohre im Dimensionsbereich von Bremsleitungen, Kraftstoff- und Hydraulikleitungen für Kraftfahrzeuge und bei deren nachträglichen Biegeverformungen verhalten.

Es ist weiterhin bekannt (Zeitschrift Energie und Technik, Dez. 1961, Seiten 437 bis 441), metallbeschichtete Rohre zusätzlich mit einer gegen Korrosion schützenden Deckschicht zu versehen. Der Schichtaufbau aus mehreren Schichten setzt jedoch jeweils die Haftfähigkeit der nachfolgenden Schicht voraus. Hierzu ist schon vorgeschlagen worden (DE-OS 28 39 085), als Korrosionsschutzummantelung für erdverlegte Stahlrohre eine hochtemperatur- und hydrolysebeständige wasserundurchlässige Polymerfolie zu verwenden, welche auf einer Seite mit einer Schicht auf Zinkbasis versehen ist. Es ist auch die Beschichtung eines kalten Stahlrohres mit Epoxidharz bekannt (DE-OS 32 30 955), auf das ein Zwischenkleber aufgebracht wird und auf den Zwischenkleber thermoplastischer Kunststoff, insbesondere Polyäthylen. Hier liegt jedoch nicht der Fall von Metallschichten in Verbindung mit Kunststoffschichten vor.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein metallisches Rohr mit einem mehrschichtigen Korrosionsschutz zu schaffen, der bei gegenseitiger Haftfähigkeit der einzelnen Schichten für eine höhere Verformung ausreichend flexibel ist und eine noch größere Korrosionsbeständigkeit aufweist.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch folgende Teilmerkmale gelöst:

- a) daß auf der Rohroberfläche eine Metallegierungsschicht aus niedrigschmelzenden Metallen oder eine Metallschicht aufgetragen ist,
- b) daß auf der Metallegierungsschicht oder der Me-

tallschicht eine haftfähige Zwischenschicht aus einem Kunstharz, das korrosionshemmende Füllstoffe enthält, aufgebracht ist und

c) daß auf der Zwischenschicht zumindest eine erste Schicht aus hochresistentem thermoplastischem Kunststoff oder aus Duroplast gebildet ist.

Ein solcher mehrschichtiger Korrosionsschutz hat sowohl zum Untergrund (Metalloberfläche) als auch untereinander zu den einzelnen Schichten hohe Adhäsionseigenschaften, und die Schichten sind für höhere Verformungen, wie z. B. Rohrbiegungen, äußerst flexibel. Ein weiterer Vorteil besteht in der hohen Resistenz bei Prüfungen auf Grundmetallkorrosion nach DIN 50 018/20 S (verschärfte Industrieatmosphäre, bzw. ASTM-B117 (Salzprüftest). Diese Korrosionsschutzschicht zeigt bei entsprechender elektrostatischer Einstellung der Komponenten ein homogenes Verhalten.

In Weiterführung der Erfindung ist vorgesehen, daß auf der Metallegierungsschicht, unter der Metallschicht eine Chromatschicht aufgetragen ist.

Vorteilhafterweise besteht die Metallegierungsschicht aus einer Blei-Zinn-Legierung, vorzugsweise mit 60 Teilen Blei und 40 Teilen Zinn, und die Metallschicht besteht aus Zink.

Die Erfindung kann aufgrund unterschiedlichem Schmelzbereich und Temperatur zur Filmbildung derart ausgeführt sein, daß die Zwischenschicht eine kurzzeitige Wärmeisolierung und Sperrschicht bildet. Ein wesentlicher Vorteil ist, daß durch diese Zwischenschicht ein Aufbringen von hochschmelzenden Kunststoffen bzw. Duroplasten, die zur Reaktion höhere Temperaturen benötigen, auf niedrigschmelzende Metallegierungen möglich wird. Während des Aufbringens des Kunststoffes bilden sich keine Abschlackungen der Metallegierung, so daß Ansammlungen von Metallegierung unter Bildung von Freizonen auf dem metallischen Rohr vermieden werden. Die Zwischenschicht wirkt hier vorübergehend als Sperrschicht und verhindert in diesem Zeitabschnitt das Zusammenlaufen der Metallegierung. Nach dem Aufbringen des Kunststoffes bewirkt die Zwischenschicht eine äußerst innige Verbindung zwischen Kunststoff und Metallegierung. Diese Eigenschaften weisen z. B. Mischpolymerisate, d. h. Kunstharze von der Sorte auf, bei der die Adhäsion auch bei höheren Temperaturen vorliegt.

Die Erzeugung des Schichtaufbaus wird nach der weiteren Erfindung dahingehend durchgeführt, daß die Metall- bzw. Metallegierungsschicht aus der Schmelzphase mechanisch oder galvanisch im Durchlaufverfahren, die Zwischenschicht im Flutverfahren oder durch Aufspritzen aus einer Lösungsmittelphase oder Dispersionsphase oder elektrostatisch aus der festen Phase und die Kunststoffschicht im Flutverfahren durch Aufspritzen aus einer Lösungsmittelphase oder Dispersionsphase oder elektrostatisch aus der festen Phase aufgetragen werden.

Den betrieblichen Voraussetzungen entspricht, daß die Metallegierungsschicht bei einer Temperatur von 190 bis 235 Grad C aufgetragen wird.

Dementsprechend ist ein wirtschaftlich arbeitendes Verfahren darauf abgestellt, daß die hochresistente Kunststoffschicht bei einer Temperatur von 240 bis 270 Grad C eingebrannt, getrocknet bzw. aufgeschmolzen wird.

In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung schematisch dargestellt und werden im folgenden näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 einen Querschnitt eines metallischen Rohrs mit einfacher Kunststoffbeschichtung,

Fig. 2 einen Querschnitt eines metallischen Rohrs mit doppelter Kunststoffbeschichtung,

Fig. 3 einen Querschnitt eines Rohres mit einer Chromatschicht und einfacher Kunststoffbeschichtung,

Fig. 4 einen Querschnitt eines Rohres mit einer Chromatschicht und doppelter Kunststoffbeschichtung.

Das Rohr 1 bildet im Ausführungsbeispiel ein nicht geschweißtes oder doppelwandig gerolltes Metallrohr 1a. Auf dieses Metallrohr 1a ist ein Korrosionsschutz gegen chemische und/oder mechanische Angriffe aufgetragen, der aus mehreren Schichten besteht. Auf die Rohr-Oberfläche 2 des Metallrohres 1a selbst wird im üblichen Verfahren zunächst eine Metallegierungsschicht 3 aufgebracht, deren Zusammensetzung zwei niedrigschmelzende Metalle vorsieht. Im Ausführungsbeispiel ist Blei und Zinn in der Legierungsvorgabe 60:40 verwendet. Nach dem Erstarren dieser Metallegierungsschicht 3 wird eine Zwischenschicht 5, z. B. Primer, aufgetragen. Die Zwischenschicht 5 besteht aus einem Bindemittelsystem, das ein Kunstharz darstellt und u. a. korrosionshemmende Füllstoffe enthält. Die Zwischenschicht 5 wirkt hier zunächst als Haftvermittler und ist daher zur Seite der Metallegierungsschicht äußerst haftfähig. Nach der anderen Seite haftet die Zwischenschicht 5 gegenüber einer dann aufzutragenden hochresistenten, thermoplastischen ersten Kunststoffschicht 6, an deren Stelle auch wie beschrieben Duroplaste treten können. Besonders geeignet sind Polyvinylfluorid (PVF) bzw. Polyvinylidendifluorid (PVDF).

Die Schichtdicke der Metallegierungsschicht 3 beträgt ca. 4 bis 10 µm, so daß in einem schnellarbeitenden Verfahren produziert werden kann. Die Zwischenschicht 5, d. h. der sogenannte Primer, ist als Kunstharz so gewählt, daß eine hohe Adhäsionskraft zu der darunter befindlichen Metallegierungsschicht 3 gegeben ist.

In einer besonderen Ausführungsform weist die Zwischenschicht 5 wie die erste Kunststoffschicht 6 eine hohe Elastizität, haftvermittelnde Eigenschaften sowie Temperaturstabilität auf.

Gemäß Fig. 2 ist eine zweite Schicht 6a aus hochresistentem Kunststoff bzw. hochresistentem Duroplast vorgesehen. Das Aufbringen der zweiten Schicht 6a darf keiner zusätzlichen Zwischenschicht bedürfen.

Die Bewertung des erfindungsgemäß gegen Korrosion geschützten Rohres 1 wird deutlich, wenn folgende Versuche durchgeführt werden:

Ein nur bleiverzinntes Stahlrohr 1 würde dem Test nach ASTM-B117 (Salzprüftest) nicht standhalten, da ein solches Rohr würde nach ca. 360 Stunden Grundmetallkorrosion (Rotrost) zeigen. Die Prüfung gemäß DIN 50 018/20 S (verschärfte Industrieatmosphäre) würde bei einem bleiverzinnten Rohr ebenfalls nur schlechte Testergebnisse erbringen. Nach DIN 50 018/20 S (entspricht 2 Liter SO₂) wird nur eine Runde bis zur sicheren Grundmetallkorrosion erreicht.

Ein verzinktes Stahlrohr, das mit einer Chromatschicht sowie mit einer Kunststoffschicht versehen ist, erreicht über 50 Runden nach DIN 50 018/20 S oder über 5000 Stunden nach ASTM-B117 bis zur Grundmetallkorrosion.

Gemäß der Erfindung erreicht man bei Stahlrohr mit dem Schichtaufbau Blei-Zinn-Zwischenschicht und Kunststoffschicht ebenfalls eine Resistenz von über 50 Runden nach DIN 50 018/20 S oder 5000 Stunden nach ASTM-B117. Gemäß der Erfindung erreicht man bei Stahlrohren mit einem Schichtaufbau Zink, Zwischen-

schicht und Kunststoffschicht eine Resistenz von über 60 Runden nach DIN 50 018/2,0 S oder 7500 Stunden nach ASTM-B117.

Man kann auch (gemäß Fig. 3 oder 4) zwischen Metallschicht bzw. Metallegierung 3 und der Zwischenschicht 5 eine Chromatschicht 4 auftragen, die die Resistenz im Hinblick auf die Vermeidung der Unterwanderung, wie sie z. B. bei Verletzung (z. B. Steinschlag) entstehen kann, positiv beeinflusst.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 3,

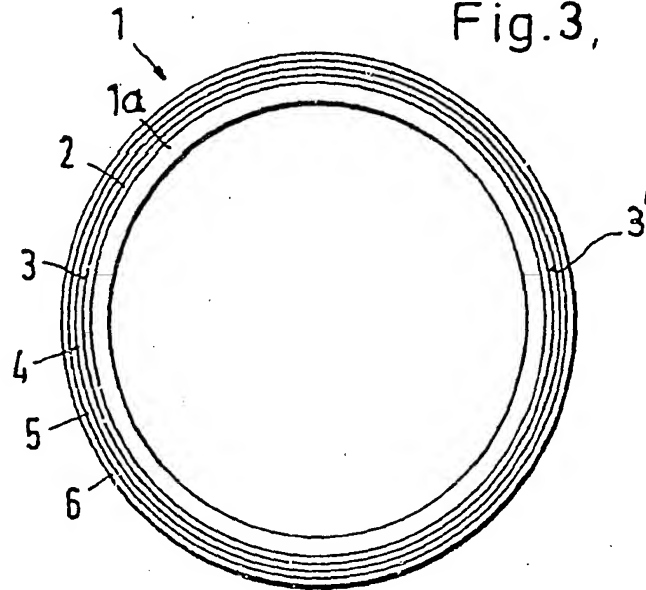


Fig. 4

